

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 42 31 794 A 1

⑯ Int. Cl. 5:

C 03 C 3/085

C 03 C 4/02

F 21 Q 3/00

G 08 G 1/095

B 61 L 5/18

⑯ Aktenzeichen: P 42 31 794.0  
⑯ Anmeldetag: 23. 9. 92  
⑯ Offenlegungstag: 24. 3. 94

⑯ Anmelder:

Schott Glaswerke, 55122 Mainz, DE

⑯ Erfinder:

Gaschler, Ludwig, 6500 Mainz, DE; Clement, Marc, Dr., 6500 Mainz, DE; Kolberg, Uwe, Dr., 6500 Mainz, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Cadmiumfreie, farbige Anlaufgläser auf Basis eines  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -Grundglases

⑯ Cadmiumfreie, farbige Anlaufgläser auf Basis von  $SiO_2$  und  $Al_2O_3$ , beispielsweise für Lichtzeichenanlagen, der Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis)  
 $SiO_2$  60,0-70,0;  $Al_2O_3$  18,0-25,0;  $GeO_2$  0,0-10,0;  $ZrO_2$  0,3-3,0;  $HfO_2$  0,0-3,0;  $TiO_2$  1,0-4,0;  $Li_2O$  1,0-5,0;  $SnO_2$  0,0-1,0;  $Nb_2O_5$  0,0-1,0;  $Ta_2O_5$  0,0-1,0;  $MoO_3$  0,0-0,5;  $WO_3$  0,0-0,5;  $M_2O$  0,0-2,0 (M = Na, K, Rb, Cs), wobei die  $\Sigma M_2O + Li_2O \geq 2,0$ ;  $ZnO$  0,5-4,0;  $MgO$  0,0-4,0;  $CaO$  0,0-4,0;  $SrO$  0,0-4,0;  $BaO$  0,0-4,0;  $\Sigma MO$  1,0-10,0 (M = Mg, Ca, Sr, Ba + Zn);  $B_2O_3$  0,0-1,0;  $P_2O_5$  0,0-1,5;  $Ln_2O_3$  0,0-5,0 (Ln = La, Y, Gd, Pr, Nd, Er, Lu);  $Cr_2O_3$  0,0-0,5;  $MnO_2$  0,2-3,0;  $Fe_2O_3$  0,0-0,6;  $CoO$  0,0-0,5;  $NiO$  0,1-3,0;  $CeO_2$  0,0-1,0;  $V_2O_5$  0,0-1,0;  $CuO$  0,0-0,5, wobei die Summe der Farboxide  $\geq 0,5$  beträgt.

DE 42 31 794 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 94 408 012/377

10/45

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft cadmiumfreie, farbige Anlaufgläser auf Basis von  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , insbesondere mit einem Farbton von  $x \geq 0.6$  und  $0.2 \leq y \leq 0.4$ , d. h. rot, und deren Verwendung für Lichtzeichenanlagen.

5 Zur Erzeugung satter, roter Farbtöne in Gläsern wurden bisher Halbleiterdotierungen benutzt. Als Dotierungsmaterial wurden CdS, CdSe und CdTe und Kombinationen der genannten Stoffe verwendet.

Die Farbgebung in den nach dem Schmelzprozeß zunächst noch farblosen oder nur schwach gefärbten Gläsern beruht auf einer nachgeschalteten Temperaturbehandlung. Durch Wiedererwärmung des Glases auf geeignete Temperaturen zwischen  $500^\circ\text{C}$  und  $700^\circ\text{C}$  und Zeiten von einigen Stunden bis mehreren Wochen entstehen im Glas Ausscheidungen von Mikrokristallen, von je nach gewähltem Temperatur- und Zeitprogramm unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Größe. Durch Kontrolle der Glasparameter, chemische Zusammensetzung und Kristallgröße läßt sich ein beliebiger roter Farbton einstellen.

10 Nachteilig an den bisherigen Gläsern ist, daß zur Herstellung jeweils 1-2 Gew.-% Cd, S, Se und Te benötigt werden. Diese Stoffe, insbesondere Cd, sind toxisch und sollten auch aus Gründen des Umweltschutzes möglichst nicht mehr verwendet werden.

15 Weitere Nachteile dieser Gläser ergeben sich aus ihrem hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $\approx 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ( $20 - 300^\circ\text{C}$ ), der zu einer geringen Temperaturwechselbeständigkeit führt und der vergleichsweise geringen chemischen Beständigkeit, die durch ihren hohen Anteil an Alkalioxiden bedingt wird.

20 Andere Möglichkeiten der Erzeugung roter Farbtöne in Gläsern haben bisher keine breitere Anwendung gefunden, da sie entweder teure Rohstoffe wie Au in den Goldrubingläsern oder aufwendige Nachverarbeitungsschritte erforderten. Auch ließ sich nicht jeder gewünschte rote Farbton erzeugen.

25 So sind aus der US-PS 4,017,318 photosensitive, farbige Gläser mit mindestens einem Bereich, der vollkommen durch Silber gefärbt ist, bekannt, wobei dieser Bereich Mikrokristalle von Alkalifluoriden in einer Konzentration von mindestens 0.005 Vol % enthält und dabei aufweist:

- 25 a) einzelne kolloidale Teilchen metallischen Silbers mit weniger als etwa  $200 \text{ \AA}$  in ihrer kleinsten Abmessung; und/oder
- b) metallisches Silber innerhalb der Alkalifluorid-Mikrokristalle, wobei die Silber enthaltenden Teile der Mikrokristalle weniger als etwa  $200 \text{ \AA}$  in ihrer kleinsten Abmessung aufweisen; und/oder
- 30 c) einen Überzug metallischen Silbers, auf mindestens einem Teil der Oberfläche der Alkalifluorid-Mikrokristalle, wobei die mit Silber beschichteten Bereiche der Mikrokristalle weniger als etwa  $200 \text{ \AA}$  in ihrer kleinsten Abmessung aufweisen.

35 Die US PS 4,057,408 offenbart ein Verfahren zur Herstellung photosensitiver, gefärbter Gläser, wobei wenigstens ein Bereich dieser Gläser vollkommen durch Silber gefärbt ist.

Das Verfahren umfaßt dabei die folgenden Schritte:

- 40 a) Aufschmelzen eines Glasgemenges mit den Ausgangskomponenten zur Bildung von Alkalifluorid, den Ausgangskomponenten zur Bildung mindestens eines Silbersalzes aus der Gruppe Silberchlorid, Silverbromid und Silberjodid und etwa 0.0 bis 0.2%  $\text{CeO}_2$ ;
- b) Formen eines Glasgegenstandes aus der Schmelze;
- c) Aussetzen wenigstens eines Bereiches dieses Gegenstandes einer hoch energetischen Strahlung aus dem Bereich der Elektronenstrahlung, der Röntgenstrahlung und der UV-Strahlung;
- d) Aufheizen mindestens dieses der Strahlung ausgesetzten Bereiches des Gegenstandes auf eine Temperatur zwischen der Transformationstemperatur und dem Erweichungspunkt des Glases für eine Zeitspanne, die genügt, um Keimbildung und das Wachstum von Natriumfluorid-Mikrokristallen auszulösen, die mindestens ein Silbersalz aus der Gruppe Silberchlorid, Silverbromid und Silberjodid enthalten;
- e) nochmaliges Aussetzen mindestens des unter c) genannten Bereiches dieses Gegenstandes dieser hochenergetischen Strahlung;
- f) erneutes Aufheizen mindestens dieses im Verfahrensschritt e) genannten Bereiches dieses Gegenstandes auf eine Temperatur zwischen der Transformationstemperatur und dem Erweichungspunkt dieses Glases für eine Zeitspanne, die genügt, um metallisches Silber als einzelne kolloidale Teilchen abzuscheiden, mit weniger als  $200 \text{ \AA}$  in ihrer kleinsten Abmessung, und/oder metallisches Silber in den Mikrokristallen auszuscheiden, wobei die Silber enthaltenden Teile der Mikrokristalle weniger als  $200 \text{ \AA}$  in ihrer kleinsten Abmessung aufweisen und/oder metallisches Silber auf der Oberfläche der Mikrokristalle abscheiden, wobei der Bereich der mit Silber überzogenen Mikrokristalle weniger als  $200 \text{ \AA}$  in seiner kleinsten Abmessung aufweist, und wobei diese Mikrokristalle eine Konzentration von mindestens 0.005 Vol.-% ausmachen; und dann
- 55 g) Abkühlung dieses Gegenstandes auf Raumtemperatur.

60 Die Gläser nach US PS 4,057,408 und US PS 4,017,318 sind durch extrem aufwendige Verfahrensschritte, wie z. B. Belichten und Bestrahlen, sehr teuer und kompliziert herzustellen.

Aufgabe der Erfindung ist es, rote Gläser z. B. auch für Lichtzeichenanlagen zur Verfügung zu stellen, die vollkommen frei von den Umweltgiften Cd, S, Se und Te sind, und sich darüber hinaus einfach und preisgünstig in reproduzierbarer Qualität herstellen lassen; in diesem Zusammenhang ist es desweiteren auch Aufgabe der Erfindung, den sog. Anlaufprozeß zeitlich wesentlich zu verkürzen.

Die Aufgabe wird durch eine Glaszusammensetzung gelöst, die die Komponenten in (Gew. %)  $\text{SiO}_2$  60.0-70.0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  18.0-25.0;  $\text{GeO}_2$  0.0-10.0;  $\text{ZrO}_2$  0.3-3.0;  $\text{HfO}_2$  0.0-3.0;  $\text{TiO}_2$  1.0-4.0;  $\text{Li}_2\text{O}$  1.0-5.0;

$\text{SnO}_2$  0.0–1.0;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.0–1.0;  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  0.0–1.0;  $\text{MoO}_3$  0.0–0.5;  $\text{WO}_3$  0.0–0.5;  $\text{M}_2\text{O}$  0.0–2.0 ( $\text{M} = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ), wobei  $\Sigma \text{M}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} \geq 20$ ;  $\text{ZnO}$  0.5–4.0;  $\text{MgO}$  0.0–4.0;  $\text{CaO}$  0.0–4.0;  $\text{SrO}$  0.0–4.0;  $\text{BaO}$  0.0–4.0;  $\Sigma \text{MO}$  1.0–10.0 ( $\text{M} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba + Zn}$ );  $\text{B}_2\text{O}_3$  0.0–1.0;  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.0–1.5,  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  0.0–5.0 ( $\text{Ln} = \text{La, Y, Gd, Pr, Nd, Er, Lu}$ );  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0.0–0.5;  $\text{MnO}_2$  0.2–3.0;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.0–0.6;  $\text{CoO}$  0.0–0.5;  $\text{NiO}$  0.1–3.0;  $\text{CeO}_2$  0.0–1.0;  $\text{V}_2\text{O}_5$  0.0–1.0;  $\text{CuO}$  0.0–0.5, enthält, und wobei die Summe der Farboxide ( $\text{C}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuO}$ )  $\geq 0.5$  beträgt.

5

Die Gläser bestehen aus einer Art Glaskeramik als Grundglas und verschiedenen färbenden Oxiden. Mit den neu entwickelten Gläsern kann ein Farbort von  $x \geq 0.6$  und  $0.2 \leq y \leq 0.4$  erreicht werden.

10

Es wird damit praktisch der gesamte rote Farbortbereich abgedeckt. Die Zusammensetzung des Grundglases nach der Erfindung ist so ausgewählt und eingestellt, daß sich bei nachträglichem Wiedererwärmen des in üblicher Weise gegossenen und gekühlten Glases Mikrokristalle, hauptsächlich bestehend aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ , ausbilden.

Das dem  $\text{ZrO}_2$  chemisch sehr ähnliche  $\text{HfO}_2$  kann dieses in der Kristallphase ersetzen. Das dem Glas zugesetzte  $\text{Li}_2\text{O}$  fördert ebenfalls die Ausbildung der Kristallphase.

15

Die zugesetzten Alkalioxide sowie  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{SnO}_2$  dienen der Verbesserung der Schmelzbarkeit der Gläser.

15

In gleicher Richtung würden auch  $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und andere Schwermetalle wirken. Es sollte jedoch ein Glastyp mit hoher Umweltverträglichkeit geschaffen werden. Daher wurden diese Verbindungen bewußt nicht zugesetzt, obwohl dies von der Glaszusammensetzung her möglich ist und auch Vorteile bei der Schmelzbarkeit ergeben würde.

20

Die Beschaffenheit des Grundglases ist derart, daß sich bei geeigneter Behandlung nur eine geringe Menge an kristallisierte Phase herausbildet, so daß die Transparenz des Glases nicht oder nur gering beeinflußt wird. Abgesehen von der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der Mikrokristalle entspricht der Prozeß den Vorgängen beim Anlaufen der bisher bekannten Gläser.

25

Die so gebildeten Mikrokristalle sind wesentlich für die entstehende Farbe, indem sie den Farboxiden als Wirtsgitter dienen. Die grundlegenden physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kristallphase unterscheiden sich deutlich von der glasigen Phase, so daß der ursprünglich grüne bis orangebraune Farbton sich durch den Anlaufprozeß in ein klares orangefarben bis dunkelrot ändert. Es ist dabei nicht notwendig, daß die gesamte vorgegebene Konzentration der färbenden Substanzen in die Kristallphase eingebaut wird, sondern ein in der Glasphase verbleibender Rest kann sogar zur Feineinstellung des Farbortes beitragen. Wesentlich ist jedoch, daß ohne Einbau in die Kristallphase kein roter Farbort erreicht werden kann. Die färbenden Oxide  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{CeO}$ , sowie  $\text{TiO}_2$  und die Seltenerdoxide  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  und  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , dienen dazu, das Licht unterschiedlicher Wellenlängen zu absorbieren und nur den gewünschten roten Anteil des Lichtes durchzulassen. Die Art der Kombination und die jeweilige Konzentration der Farboxide ermöglicht es, den Farbort in der gewünschten Weise zu variieren.

30

Das in der Glaszusammensetzung enthaltene  $\text{TiO}_2$  hat mehrere Funktionen. Zum einen dient es zur Herausbildung der Kristallphase, zum anderen wirkt es als Farbkomponente, die Licht des blauen Spektralbereiches herausfiltert.

35

In ähnlicher Weise wirken  $\text{MnO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , wobei  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auch eine Modifikation des roten Spektralbereiches bewirkt. Eine ähnliche Wirkung im roten Spektralbereich hat  $\text{CuO}$ .  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$  und  $\text{NiO}$  bewirken eine Absorption des grünen, gelben und teilweise des orangefarbenen Anteils des Lichts mit etwas gegeneinander versetzten Schwerpunkten der Absorption, so daß durch geeignete Kombination ein mehr hellroter oder mehr dunkelroter Farbeindruck hervorgerufen werden kann. Die Seltenerdoxide  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  und  $\text{Er}_2\text{O}_3$  haben sehr scharf begrenzte Absorptionsbanden. Sie können vorteilhaftweise dafür verwendet werden, spezielle Wellenlängen zu blockieren und so den Farbort in feinen Abstufungen zu variieren.

40

Zusammen blocken die genannten Farboxide also den gesamten sichtbaren Spektralbereich mit Ausnahme des roten Teils.

45

Durch den sehr niedrigen Gehalt an Alkalien und den hohen Gehalt an Aluminiumoxid wird im Vergleich zu den bisher üblichen Gläsern eine deutlich verbesserte chemische Beständigkeit erzielt. Dem gleichen Zweck dienen die Zusätze der seltenen Erden ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Ln} = \text{La, Y, Gd, Pr, Nd, Er, Lu}$ ).

50

In bevorzugter Zusammensetzung enthalten die Gläser die Komponenten (in Gew%):

$\text{SiO}_2$  62.0–65.0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  21.00–23.00;  $\text{ZrO}_2$  1.0–2.0;  $\text{TiO}_2$  2.0–2.5;  $\text{Li}_2\text{O}$  3.0–4.0;  $\text{Na}_2\text{O}$  0.2–0.5;  $\text{K}_2\text{O}$  0.3–0.6;  $\text{ZnO}$  1.0–2.0;  $\text{MgO}$  0.0–2.5;  $\text{BaO}$ : 0.5–2.5,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0.0–0.2;  $\text{MnO}_2$  0.4–0.7;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.0–0.46;  $\text{CoO}$  0.0–0.36;  $\text{NiO}$  0.1–0.8;  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  0.0–3.0 ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Er}$ ).

55

Wie die Anlaufgläser auf Basis der Cadmiumchalkogenide hat das erfindungsgemäße Glas zunächst noch nicht die endgültige Farbe. Diese muß erst durch ein geeignetes Temperprogramm analog dem Anlaufen der bisherigen Gläser eingestellt werden.

55

Die erfindungsgemäßen Gläser zeichnen sich im Vergleich zu den Gläsern nach dem Stand der Technik jedoch durch einen deutlich schnelleren Anlaufprozeß aus.

60

Der bisherige Glastyp, der in etwa den gleichen Farbort erreicht, wie z. B. Glastyp 14 der Tabelle, nach der vorliegenden Erfindung muß 48–66 h bei bis zu  $640^\circ\text{C}$  getempert werden.

Der Gesamtzeitbedarf einschließlich Aufheizen und Abkühlen des Ofens beträgt dabei etwa 450 h.

65

Dieser sehr hohe Zeitbedarf erklärt sich daraus, daß die Gläser nach dem Stand der Technik sehr langsam und schonend abgekühlt werden müssen, um Spannungen im Glas zu vermeiden.

Da das Glas nach der vorliegenden Erfindung einen sehr niedrigen Ausdehnungskoeffizienten hat, kann der gesamte Prozeß in etwa 45 h durchgeführt werden, d. h. daß dieser Glastyp in der gleichen Zeit etwa den 10fachen Durchsatz erlaubt.

65

Damit wäre dieser Glastyp z. B. auch für kontinuierliche Verfahrensprozesse geeignet. Dies sind weitere

**Vorteile.**

Auch komplizierte zusätzliche Arbeitsschritte, wie z. B. Belichten, oder die Behandlung mit Röntgenstrahlen, sind nicht erforderlich.

Eine weitere sehr günstige Zusammensetzung, um die Aufgabe der Erfindung zu lösen, enthält die Komponenten (in Gew. %):

SiO<sub>2</sub> 62.0–65.0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 21.0–23.0; ZrO<sub>2</sub> 1.0–2.0; TiO<sub>2</sub> 2.0–2.5; Li<sub>2</sub>O 3.0–4.0; Na<sub>2</sub>O 0.2–0.5; K<sub>2</sub>O 0.3–0.6; ZnO 1.0–2.0; MgO 0.0–2.5; BaO 0.5–2.5; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.0–0.2; MnO<sub>2</sub> 0.4–0.7; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.0–0.46; CoO 0.0–0.36; NiO 0.1–0.8. Hierbei wird auf die "Seltenen Erden" verzichtet.

Ein weiterer Vorteil des Glases besteht darin, daß aufgrund des niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten eine höhere Temperaturwechselbeständigkeit gegeben ist.

Vor dem Anlaufen wird ein Wert von  $\alpha \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  erreicht, danach erhält man ein Produkt, das im Bereich 20–300°C nur eine sehr geringe thermische Ausdehnung von  $\alpha \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  zeigt.

Die Gläser nach der Erfindung können Läutermittel wie As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KHF<sub>2</sub> in der Summe bis zu 3 Gew. % enthalten.

15 Besonders günstig haben sich für die bevorzugten Zusammensetzungen, mit weniger Komponenten im Glas, Läutermittel bis zu 2 Gew.-% erwiesen.

Diese Gläser können auch für Lichtzeichenanlagen verwendet werden.

Sie erfüllen die Anforderungen an den Farbort für rotes Ampelglas nach der deutschen DIN 6163 und der britischen BS 1376.

20 Das Farbgebiet der beiden Normen überschneidet sich mit dem Farbortgebiet des Glases nach der Erfindung. Die nach der Erfindung erreichbaren Farborte und die Farbbereiche der DIN 6163 bzw. der BS 1376 zeigt die Abbildung 1.

Zur weiteren Verdeutlichung der Vorteile der Erfindung zeigt die Tabelle einige der gemessenen Farborte. Bei einer Schichtdicke von 5 mm werden Farborte von  $x \geq 0.6$  und  $0.2 \leq y \leq 0.4$  erreicht, wobei die 25 Normlichtquelle A/2° Beobachter verwendet wurde.

Für die Beispiele aus der Tabelle mit den Bezeichnungen 1, 2, 4, 5, 7, 8, 10, 15, 16 und 17 wurde die folgende Grundglas-Zusammensetzung mit (in Gew.-%) SiO<sub>2</sub> 63.5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 21.35, ZrO<sub>2</sub> 1.70, TiO<sub>2</sub> 2.20, Li<sub>2</sub>O 3.60, Na<sub>2</sub>O 0.50, K<sub>2</sub>O 0.30, ZnO 1.40, BaO 2.40, mit den Läutermitteln As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gewählt.

Für die Farboxide gilt die Zuordnung:

30	Bezeichnung	NiO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	CoO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
35	1	0.1 %		0.7 %	0.36 %	0.23 %
	2	0.1 %		0.7 %	0.1 %	0.23 %
	4	0.36 %		0.7 %		0.23 %
	5	0.36 %		0.7 %	0.1 %	0.23 %
40	7	0.5 %	0.05 %	0.7 %		0.23 %
	8	0.5 %		0.7 %		0.46 %
	10	0.5 %		0.7 %	0.1 %	0.23 %
45	15	0.5 %	0.05 %	0.7 %	0.05 %	0.23 %
	16	0.5 %		0.7 %		0.23 %
	17	0.7 %		0.7 %		0.23 %

50 Für die Beispiele aus der Tabelle mit den Bezeichnungen 3, 6, 9 und 14 wurde die folgende Grundglaszusammensetzung mit (in Gew.-%) SiO<sub>2</sub> 64.6, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 21.2, ZrO<sub>2</sub> 1.6, TiO<sub>2</sub> 2.2, Li<sub>2</sub>O 3.6, Na<sub>2</sub>O 0.4, K<sub>2</sub>O 0.4, ZnO 2.0, BaO 2.0, ebenfalls mit den Läutermitteln As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingesetzt.

55 Bei dem Beispiel mit der Bezeichnung 3 wurde zusätzlich die Konzentration des Grundglases von ZnO und BaO auf 1.0 Gew.-% erniedrigt, und zusätzlich 2.0 Gew.-% MgO eingesetzt.

Für die Farboxide gilt hier die Zuordnung:

60	Bezeichnung	NiO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	CoO
	3	0.8 %	0.1 %	0.55 %	
65	6	0.8 %	0.2 %	0.55 %	
	9	0.8 %	0.1 %	0.55 %	0.05 %
	14	0.8 %	0.1 %	0.55 %	0.05 %

Für die Beispiele mit der Bezeichnung 11 und 12 gilt folgende Grundglaszusammensetzung (in Gew.-%) SiO<sub>2</sub> 69.55, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18.0, ZrO<sub>2</sub> 1.35, TiO<sub>2</sub> 2.40, Li<sub>2</sub>O 3.35, Na<sub>2</sub>O 0.25, K<sub>2</sub>O 0.35, ZnO 1.15, BaO 0.7.

Hier wurde als Läutermittel nur As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und als Farboxide

5

für 11 : 0.8% NiO, 0.55% MnO<sub>2</sub>  
für 12 : 0.5% NiO

eingesetzt.

In Abb. 2 sind die Werte der Tabelle graphisch dargestellt. Das einstellbare Farbortgebiet wird durch den Kurvenzug 1-3-12-11-8-6-10-1 begrenzt.

10

Die in der Tabelle genannten Farborte werden durch folgende Temperaturbehandlung der Gläser erreicht:

1. Erhitzen auf 740°C und halten der Temperatur für 1 h, anschließend,
2. Hochheizen auf 820°C und halten dieser Temperatur für 2—3 h.

15

Durch rechtzeitiges Unterbrechen des Anlaufvorganges lassen sich alle Farborte innerhalb des Kurvenzugs 1—"Ausgangszustand"-3 realisieren (Abb. 3, gestrichelte Kurve. Die durchgezogene Kurve entspricht dem Farbortgebiet nach Abb. 2). Dabei handelt es sich dann aber nicht mehr um rein rote Farbtöne.

20

Zur weiteren Veranschaulichung der Erfindung dient das folgende Ausführungsbeispiel (alle Angaben in Gew.-%):

Oxid Gew.-% aus Rohstoff

25

SiO <sub>2</sub>	63.5 Quarzmehl
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.35 Aluminiumhydroxid
ZrO <sub>2</sub>	1.7 Zirkonoxid
TiO <sub>2</sub>	2.2 Titanoxid
Li <sub>2</sub> O	3.6 Lithiumcarbonat
Na <sub>2</sub> O	0.5 Soda
K <sub>2</sub> O	0.3 Pottasche
ZnO	1.4 Zinkoxid und
BaO	2.4 Bariumnitrat werden zusammen mit den Farboxiden
NiO	0.36 Nickeloxid
MnO	0.70 Braunstein und
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.23 Eisenoxid

30

35

40

gründlich vermischt.

Die Läuterung erfolgt ebenfalls bei dieser Temperatur mit

As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3 Arsenik und
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6 Antimonoxid

45

Das Gemisch wird bei etwa 1580°C geschmolzen und kann bei etwa 1500°C gegossen werden. Anschließend wird die Schmelze bzw. das daraus abgegossene Teil mit etwa 20°C pro h gekühlt. Typische "Anlaufbedingungen" für ein Glas nach der Erfindung sind:

50

- 2 h aufheizen auf 740°C
- 1 h halten bei 740°C
- 0.5 h aufheizen auf 820°C
- 2 h halten bei 820°C
- abkühlen auf RT mit 20°C pro h.

55

Dabei können sowohl die nach dem Schmelzprozeß entstehenden Rohlinge, wie auch das "fertige" Glasteil wieder erwärmt werden, da sich an der dabei entstehenden Farbe nichts ändert.

60

65

## Tabelle

## Farborte und Lichttransmission der cadmiumfreien Rotgläser

5

Dicke 5 mm; Normlichtquelle A, 2°-Beobachter

		Farbort			
	Bezeichnung	x	y	Lichttransmission %	
10	1	0.6059	0.2206	0.73	vgl. 1 in Abb. 2
	2	0.6228	0.2793	5.58	vgl. 2 in Abb. 2
15	3	0.6024	0.3800	0.54	vgl. 3 in Abb. 2
	4	0.6756	0.3139	9.07	vgl. 4 in Abb. 2
	5	0.7072	0.2824	2.84	vgl. 5 in Abb. 2
20	6	0.7176	0.2817	0.35	vgl. 6 in Abb. 2
	7	0.6984	0.2991	4.83	vgl. 7 in Abb. 2
	8	0.7046	0.2945	3.74	vgl. 8 in Abb. 2
25	9	0.7121	0.2847	0.95	vgl. 9 in Abb. 2
	10	0.7166	0.2799	2.29	vgl. 10 in Abb. 2
	11	0.6593	0.3390	7.11	vgl. 11 in Abb. 2
30	12	0.6181	0.3755	15.85	vgl. 12 in Abb. 2
	13	0.7096	0.2886	5.28	
	14	0.7023	0.2946	1.86	
	15	0.7103	0.2877	2.82	
35	16	0.7007	0.2962	5.64	
	17	0.7141	0.2852	3.95	
	18	0.4747	0.4259	25.33	Ausgangszustand Abb. 3

40

## Patentansprüche

1. Cadmiumfreie, farbige Anlaufgläser auf Basis eines  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -Grundglases, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Komponenten (in Gew.-% auf Oxidbasis)

50

55

60

65

SiO <sub>2</sub>	60.0 – 70.0	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.0 – 25.0	
GeO <sub>2</sub>	0.0 – 10.0	
ZrO <sub>2</sub>	0.3 – 3.0	5
HfO <sub>2</sub>	0.0 – 3.0	
TiO <sub>2</sub>	1.0 – 4.0	
Li <sub>2</sub> O	1.0 – 5.0	
SnO <sub>2</sub>	0.0 – 1.0	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0 – 1.0	
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0 – 1.0	10
MoO <sub>3</sub>	0.0 – 0.5	
WO <sub>3</sub>	0.0 – 0.5	
M <sub>2</sub> O	0.0 – 2.0 (M = Na, K, Rb, Cs), wobei $\Sigma M_2O + Li_2O \geq 2.0$	
ZnO	0.5 – 4.0	15
MgO	0.0 – 4.0	
CaO	0.0 – 4.0	
SrO	0.0 – 4.0	
BaO	0.0 – 4.0	
$\Sigma MO$	1.0 – 10.0 (M = Mg, Ca, Sr, Ba + Zn)	20
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0 – 1.0	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0 – 1.5	
Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0 – 5.0 (Ln = La, Y, Gd, Pr, Nd, Er, Lu)	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0 – 0.5	25
MnO <sub>2</sub>	0.2 – 3.0	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0 – 0.6	
CoO	0.0 – 0.5	
NiO	0.1 – 3.0	
CeO <sub>2</sub>	0.0 – 1.0	30
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0 – 1.0	
CuO	0.0 – 0.5	

35 enthalten, wobei die Summe der Farboxide (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, NiO, CeO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CuO)  $\geq 0.5$  beträgt.

2. Cadmiumfreie, farbige Anlaufgläser nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Komponenten (in Gew.-% auf Oxidbasis)

SiO <sub>2</sub>	62.0 – 65.0	40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.0 – 23.0	
ZrO <sub>2</sub>	1.0 – 2.0	
TiO <sub>2</sub>	2.0 – 2.5	
Li <sub>2</sub> O	3.0 – 4.0	
Na <sub>2</sub> O	0.2 – 0.5	45
K <sub>2</sub> O	0.3 – 0.6	
ZnO	1.0 – 2.0	
MgO	0.0 – 2.5	
BaO	0.5 – 2.5	50
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0 – 0.2	
MnO <sub>2</sub>	0.4 – 0.7	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0 – 0.46	
CoO	0.0 – 0.36	55
NiO	0.1 – 0.8	
Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0 – 3.0 (Ln = Pr, Nd, Er)	

enthalt.

3. Cadmiumfreie, farbige Anlaufgläser nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Komponenten (in Gew.-% auf Oxidbasis)

60

65

5	SiO <sub>2</sub>	62.0—65.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.0—23.0
	ZrO <sub>2</sub>	1.0— 2.0
	TiO <sub>2</sub>	2.0— 2.5
	Li <sub>2</sub> O	3.0— 4.0
	Na <sub>2</sub> O	0.2— 0.5
	K <sub>2</sub> O	0.3— 0.6
	ZnO	1.0— 2.0
10	MgO	0.0— 2.5
	BaO	0.5— 2.5
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0— 0.2
	MnO <sub>2</sub>	0.4— 0.7
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0— 0.46
15	CoO	0.0— 0.36
	NiO	0.1— 0.8

enthalten.

4. Cadmiumfreie, farbige Anlaufgläser nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Gläser Läutermittel wie As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KHF<sub>2</sub> in der Summe bis zu 3 Gew.-%, insbesondere bis zu 2 Gew.-% enthalten.

5. Verwendung der Gläser nach den Ansprüchen 1 bis 4, für Lichtzeichenanlagen.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

26

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**

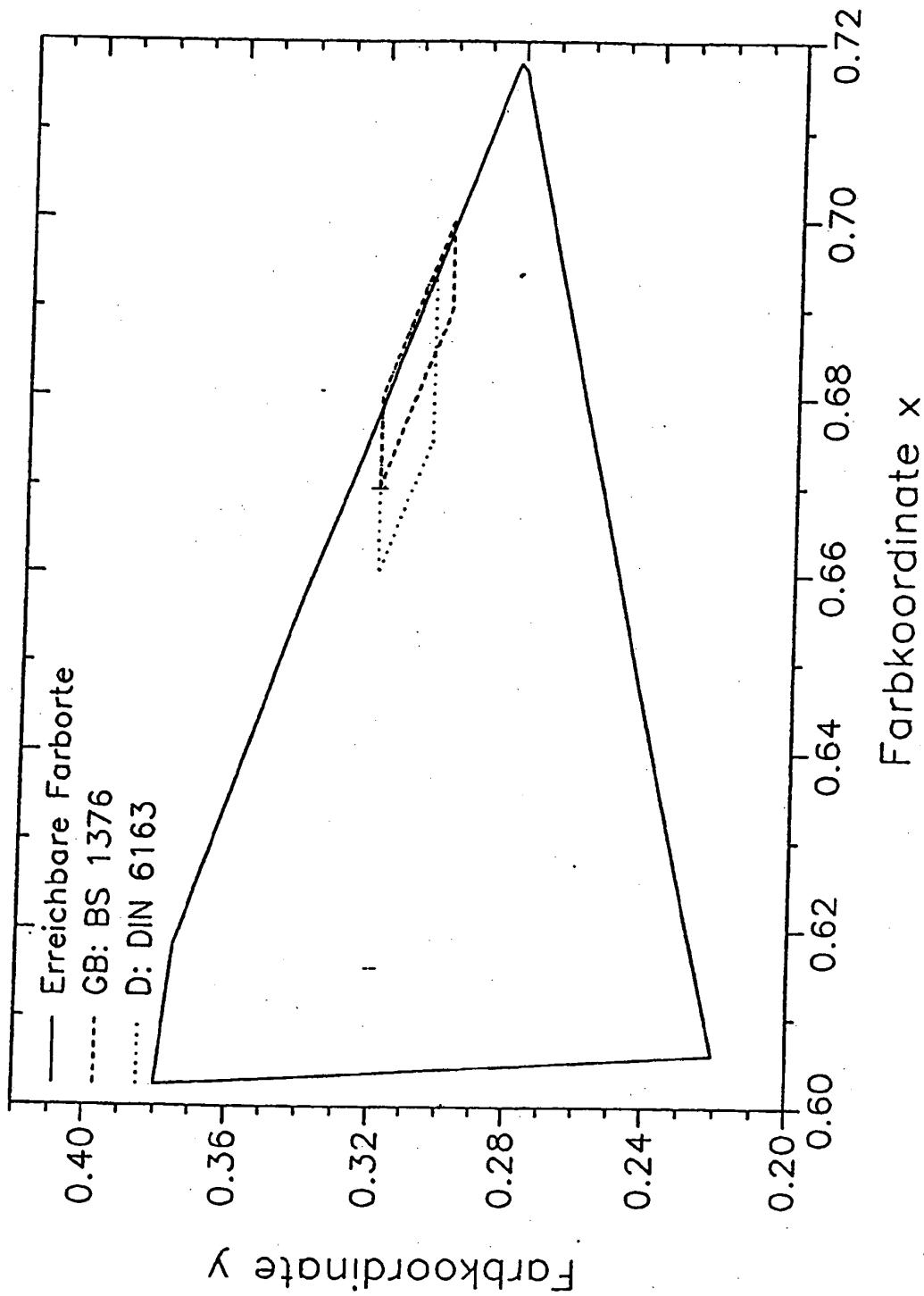
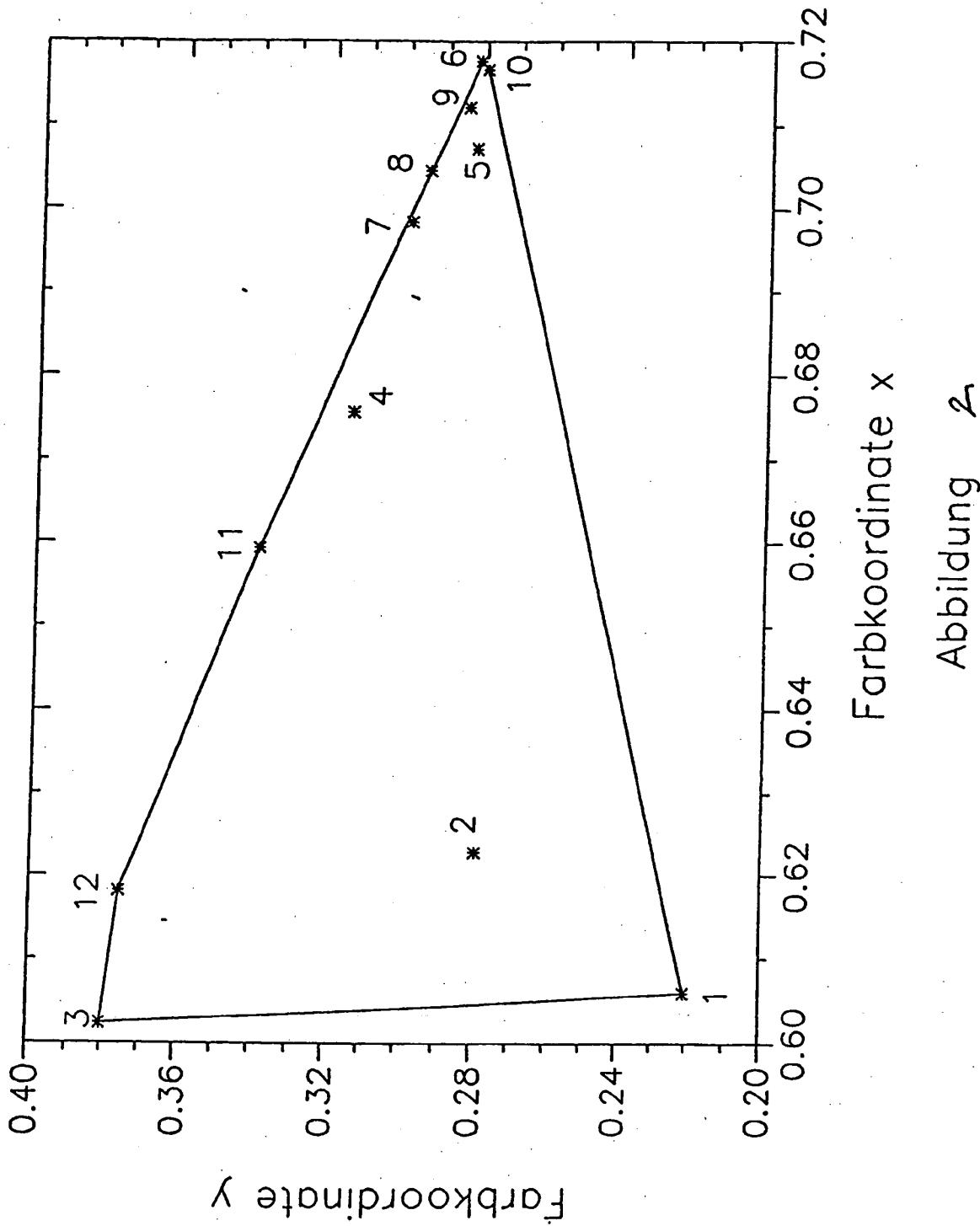


Abbildung 1



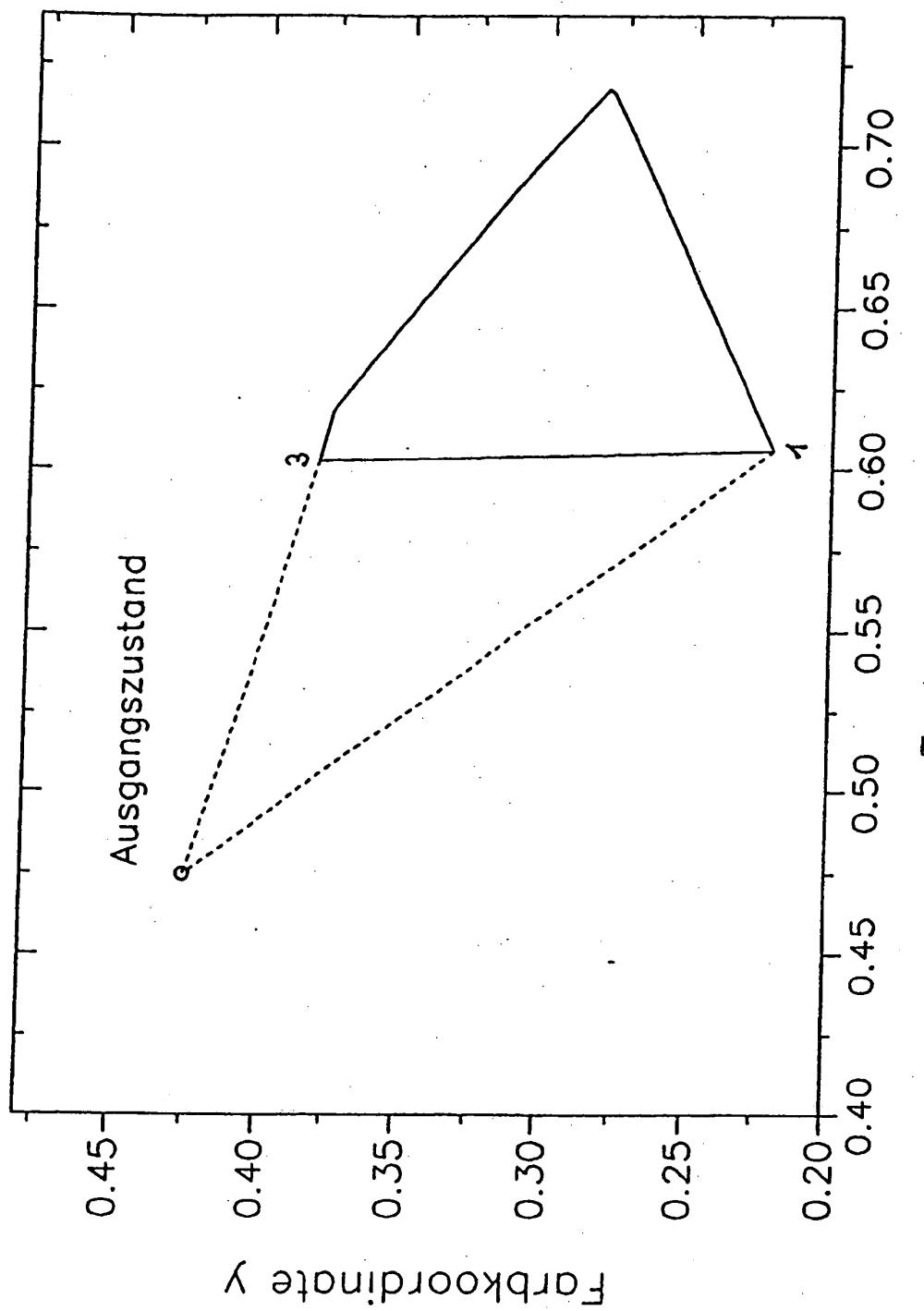


Abbildung 3